ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le samedi 22 août 1868

pour obtenir le titre de pharmacien de première classe

NOUVELLES
RECHERCHES ÉLECTROLYTIQUES

PAR

EDME-ALFRED BOURGOIN,

Pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants-Malades

PARIS

E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON

1868



NOUVELLES

RECHERCHES ÉLECTROLYTIQUES

Paris. — Imprimé par E. Thunot et Cᵉ, 26, rue Racine.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le samedi 22 Août 1868

Pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe

NOUVELLES RECHERCHES ÉLECTROLYTIQUES



PAR

EDME-ALFRED BOURGOIN

Pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants-Malades

PARIS

E. THUNOT ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE

RUE RACINE ,26, PRÈS DE L'ODÉON

1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

NOUVELLES

RECHERCHES ÉLECTROLYTIQUES

J'ai formulé récemment (1) une théorie générale de l'électrolyse des acides et des sels organiques. Après avoir rappelé cette théorie en quelques mots, je démontre dans le présent travail qu'elle s'applique à l'acide malique et aux malates, à l'acide camphorique et aux camphorates. J'examine également l'action du courant sur l'acide borique et les borates.

Mes recherches sur les acides organiques indiquant que l'eau, dans les phénomènes électrolytiques, ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant et de corps hydratant, je confirme ici par des preuves plus directes cette manière de voir, et je décris de nouvelles expériences qui précisent le sens dans lequel cette proposition doit être entendue.

Ces recherches, qui ont été faites au laboratoire de M. le professeur Berthelot, à l'Ecole de pharmacie de Paris, seront exposées dans l'ordre suivant :

I. Théorie générale de l'électrolyse des acides et des sels.
II. Du rôle de l'eau dans l'électrolyse.
III. Sur l'inégalité des pertes de sels auprès des pôles.
IV. Electrolyse de l'acide borique.
V. Electrolyse de l'acide malique.
VI. Electrolyse de l'acide camphorique.

(1) Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1867.

I

THÉORIE GÉNÉRALE DE L'ÉLECTROLYSE.

Lorsque l'on soumet à l'action du courant un sel minéral, on sait que le métal va au pôle négatif, tandis que l'oxygène et les éléments de l'acide anhydre se rendent au pôle positif; ces derniers se trouvant au sein d'une solution aqueuse, reproduisent l'acide ordinaire.

S'agit-il d'un sel alcalin, la réaction fondamentale reste la même, à cela près que le métal réagit sur l'eau à la manière ordinaire: l'alcali est régénéré et il se dégage de l'hydrogène, produit d'une réaction secondaire.

J'ai reconnu par expérience que les phenomènes sont aussi simples quand il s'agit des sels organiques et que le courant n'a en réalité qu'une action unique, fondamentale: il sépare l'élément basique, hydrogène ou métal, suivant qu'il s'agit d'un acide ou d'un sel, tandis que le reste des éléments de l'acide ou du sel est mis en liberté au pôle positif.

Telle est l'action fondamentale du courant électrique. Soit, comme exemple, le camphorate de potassium. Sa décomposition par le courant, telle que l'expérience la révèle, ainsi qu'on le verra, est la même en principe que celle du sulfate de potassium:

Sulfate de potassium, (1)

$$S^2 K^2 O^8 = \overbrace{(S^2 O^6 + O^2)}^{\text{Pôle P}} + \overbrace{K^2}^{\text{Pôle N}}$$

Camphorate de potassium:

$$C^{20} H^{14} K^2 O^8 = (C^{20} H^{14} O^6 + O^2) + K^2.$$

Pour le sel minéral, il n'y a pas d'oxydation possible au pôle positif; aussi l'oxygène apparaît-il à l'état libre, tandis que les éléments de l'acide anhydre reproduisent l'acide sulfurique:

$$S^2 O^6 + H^2 O^2 = S^2 H^2 O^8.$$

(1) $H = 1$; $O = 8$; $C = 6$.

Dans le cas du sel organique, il y a également régénération d'acide camphorique au pôle positif:

$$C^{20} H^{14} O^{6} + H^{2} O^{2} = C^{20} H^{16} O^{8}.$$

Seulement, lorsqu'il s'agit d'un acide organique, on conçoit que l'oxygène puisse donner lieu, dans les conditions déterminées, à des phénomènes d'oxydation; en d'autres termes, qu'il réagisse soit sur le carbone, soit sur l'hydrogène, ou même sur ces deux éléments à la fois. Que l'oxygène brûle seulement du carbone, il en résultera une réaction nettement définie, une oxydation normale constituant ce que je propose d'appeler *la réaction caractérisque de l'acide organique*. Mais il ne faut pas oublier qu'il ne s'agit là que d'une réaction secondaire, étrangère à l'action du courant électrique.

Exemples :

Acide succinique,

$$(C^{8} H^{4} O^{6} + O^{2}) = 2\, C^{2} O^{4} + C^{4} H^{4}.$$

Acide malique,

$$(C^{8} H^{4} O^{8} + O^{2}) = 2\, C^{2} O^{4} + C^{4} H^{4} O^{2}.$$

Acide oxalique,

$$(C^{4} O^{6} + O^{2}) = 2\, C^{2} O^{4}.$$

Indépendamment de cette oxydation normale, l'expérience démontre qu'il peut se produire d'autres oxydations donnant lieu à de nouvelles réactions secondaires, par exemple, quand on opère en présence d'un grand excès d'alcali libre; en effet, l'alcali s'électrolyse pour son propre compte, et comme il fournit de l'oxygène au pôle positif, ainsi qu'on le verra plus loin, on conçoit qu'il puisse en résulter des combustions plus profondes; on conçoit même que la combustion puisse être complète, l'hydrogène formant de l'eau et le carbone de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, ou un mélange de ces deux gaz. C'est ainsi qu'avec l'acide succinique, on peut obtenir la réaction suivante:

$$C^{8} H^{4} O^{6} + 6O^{2} = 3C^{2} O^{4} + C^{2} O^{2} + 2H^{2} O^{2}.$$

Entre cette oxydation profonde et l'oxydation caractéristique

de l'acide succinique peuvent se produire des combustions intermédiaires : ainsi s'explique la formation de l'acétylène qui accompagne toujours l'éthylène dans l'électrolyse précédente :

$$C^8H^4O^6 + 2O^2 = 2C^2O^4 + C^4H^2 + H^2O^2.$$

Les trois séries de phénomènes que je viens de formuler, savoir : l'action fondamentale du courant, l'oxydation normale de l'acide organique et les autres réactions secondaires, peuvent se produire simultanément dans une même électrolyse ; mais suivant les conditions dans lesquelles on opère, on peut en général, à volonté, faire prédominer telle ou telle réaction, l'action du courant étant, bien entendu, dans tous les cas, primordiale et fondamentale.

Sans m'étendre davantage sur ce sujet, je vais maintenant donner, pour abréger, le tableau suivant qui résume d'une façon simple et précise la théorie que je viens de formuler.

THÉORIE DE L'ÉLECTROLYSE.

Action fondamentale du courant électrique.

Sels et acides minéraux et organiques	Pôle N	Métal ou hydrogène basique
	Pôle P	Acide anhydre Oxygène de l'acide ou du sel.

Acides organiques.— Réactions secondaires.

1[er] *Cas.* — Oxydation normale par l'oxygène de l'acide ou du sel :

Pôle N	Métal ou hydrogène basique.	
Pôle P	Eléments de l'acide anhydre + Oxygène de l'acide ou du sel	C^2O^4, C^2O^2 etc. Carbure, acide, aldéhyde, etc.

2[e] *Cas.*—Oxydations secondaires par l'oxygène de l'acide ou du sel, par celui de l'eau alcaline décomposée simultanément :

Pôle N	Métal ou hydrogène basique Hydrogène de l'eau alcaline.	
Pôle P	Acide et oxygène de l'acide ou du sel + Oxygène de l'eau alcaline	Produits secondaires d'oxydation.

II

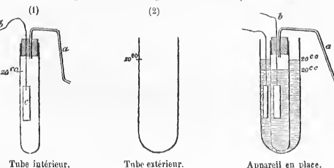
DU RÔLE DE L'EAU DANS L'ÉLECTROLYSE.

On enseigne communément en électrochimie que l'eau, sous l'influence du courant, se décompose en donnant deux volumes d'hydrogène au pôle négatif et un volume d'oxygène au pôle positif, l'acide ou l'alcali qu'on y ajoute ne servant qu'à augmenter la conductibilité. En réalité, les phénomènes sont plus complexes : l'eau ne paraît pas susceptible de s'électrolyser directement, et dans les phénomènes électrolytiques elle ne paraît jouer d'autre rôle que celui de dissolvant et de corps hydratant.

Voici des expériences qui précisent le sens dans lequel cette proposition doit être entendue.

I. — *Eau alcaline.*

L'appareil que j'ai imaginé pour étudier l'action du courant, se compose d'un tube gradué (1) portant à sa partie inférieure une petite ouverture de 2 à 3 dixièmes de millim. de diamètre, fermé à sa partie supérieure par un bouchon en caoutchouc à travers lequel on fait passer : un petit tube à dégagement presque capillaire (*a*), une tige de platine (*b*) qui se termine par une large lame de platine (*c*) formant l'un des électrodes. Cet appareil se place dans un autre tube plus large (2), dont la capacité est telle qu'en versant dans le tube intérieur, ainsi que dans l'espace annulaire 20^{cc} de liquide, par exemple, le niveau extérieur s'élève de 15 millim. au-dessus du niveau intérieur. Le deuxième électrode plongeant dans l'espace annulaire, si l'on met le fil (*b*)



Tube intérieur. Tube extérieur. Appareil en place.

en communication avec le pôle positif d'une pile, le courant passera du tube intérieur au liquide extérieur par la petite ouverture de communication placée à la partie inférieure de l'appareil. Il est évident maintenant que si l'on fait dégager le gaz intérieur sous une pression de 15 millim., les liquides contenus dans chaque compartiment seront égaux.

On voit de plus que la séparation des deux pôles est rigoureuse et que tout mélange est rendu impossible, l'altération des liquides n'ayant lieu que près des électrodes qui peuvent être maintenus à une distance de 15 à 20 centimètres.

Ceci posé, voici les détails d'une expérience faite à l'aide d'une dissolution étendue de potasse caustique :

Solution alcaline { Pôle P . . . 20^{cc} / Pôle N . . . 20^{cc}.

Oxygène dégagé. . . . 45^{cc}.8.
Température. . . . . 20°.
Pression corrigée. . . 0.764,

0.620 (SO^3HO) occupant 400 div., répondent à KHO^2 = 0.711.
20^{cc} de la solution alcaline ont exigé pour la saturation 1,070 div.
Après l'expérience :

20^{cc} de la solution N	»	»	1,130 div.
20^{cc} de la solution P	»	»	1,010 div.

Ainsi, il y a eu concentration de l'alcali au pôle négatif et cette quantité d'alcali répond à :

$$KHO^2 = \frac{0{,}711 \times 120}{400} = 0{,}211$$
$$O^2 = 0.060.$$

D'autre part, on a pour le poids de l'oxygène dégagé au pôle positif :

$$0{,}0014298 \times 45{,}8 \frac{1}{1 + 0.00367 \times 20} \frac{0.764 - 0.017}{0.76} = 0.0599.$$

Il résulte de là que l'oxygène dégagé tire totalement son origine de la potasse : l'eau n'a pas subi l'action du courant. Le phénomène doit donc s'exprimer par l'équation suivante :

$$KHO^2 = \underbrace{(K\,H)}_{\text{Pôle N}} \quad . \quad . \quad \underbrace{+\ O^2}_{\text{Pôle P}} .$$

L'hydrogène du résidu (KH) se dégage au pôle négatif, tandis que le potassium réagit sur l'eau à la manière ordinaire :

$$K + H^2O^2 = KHO^2 + H.$$

Ainsi s'explique l'accumulation de l'alcali au pôle négatif.

Afin de justifier cette dernière équation directement, j'ai recommencé l'expérience en recueillant le gaz qui se dégage au pôle négatif.

Voici les résultats de l'une des nombreuses déterminations que j'ai faites :

Solution alcaline { Pôle P . . . 20^{cc}
Pôle N . . . 20^{cc}.

Hydrogène recueilli. . . .	82^{cc}.6.
Température.	22°.
Pression.	0.762.

0,495 (SO^3HO) occupant 400 divisions répond à $KHO^2 = 0,507$

10^{cc} de la solution primitive ont exigé. . . . . 452 div. 8

Après l'expérience :

10^{cc}	sol. N.	»	. . . . . . 486 div.
10^{cc}	sol. P.	»	. . . . . . 420 div.

La quantité d'alcali électrolysé renferme une quantité d'hydrogène égale à

$$\frac{0.00665}{2} = 0.003325.$$

D'autre part, on a pour le poids de l'hydrogène dégagé :

$$0.0000896 \times 82.6 \frac{1}{1 + 0.00367 \times 22} \frac{0.762 - 0.018}{0.76} = 0.00665.$$

Ainsi l'hydrogène tire son origine de deux sources : de celui qui est contenu dans la potasse et de celui qui provient de l'action du potassium sur l'eau. J'ajoute qu'il est préférable, dans ces sortes d'expériences, de recueillir l'hydrogène, tant parce que le volume gazeux obtenu dans le même temps est plus considérable, que parce que l'on n'a pas à craindre la production de phénomènes secondaires.

Bien que l'eau ne soit pas décomposée par le courant, il est facile de voir comment une très-petite quantité d'alcali suffit pour provoquer la décomposition d'une quantité d'eau indéfinie, dès que les deux électrodes ne sont pas rigoureusement séparés, puisque l'alcali se régénère à mesure qu'il est décomposé par le courant.

II. — *Eau acidulée. — Électrolyse de l'acide sulfurique.*

Lorsque l'on soumet à l'action du courant de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, on obtient, comme chacun sait, deux volumes d'hydrogène au pôle négatif et un volume d'oxygène au pôle positif. Mais le fait caractéristique de cette électrolyse, c'est qu'il y a concentration de l'acide au pôle positif : ce phénomène permet de déterminer le sens suivant lequel la décomposition s'effectue.

1° ($SO^3HO + 250\,Aq$)

Solution primitive { compartiment P. . . . . 20^{cc}
» N. . . . . 20^{cc}

0,494 (SO^3HO) exigeant pour la saturation 256,5 div. de baryte,

10^{cc} de la solution primitive ont exigé. . . 110.5 div.

Après l'expérience :

10^{cc} sol. P	»	. . . 131	div.
10^{cc} » N	»	. . . 90	div.

Gaz hydrogène recueilli. . $119^{cc}.2$.
Température. . . . . . . 23°.
Pression. . . . . 0.764.

On a donc pour le volume d'hydrogène :

$$V_0 = 119.2 \frac{1}{1 + 0.00367 \times 23} \frac{0.764 - 0.021}{0.76} = 107^{cc},46.$$

et pour le poids de ce gaz :

$$0.0000896 \times 107.46 = 0,0096.$$

D'autre part, on a pour l'acide électrolysé, qui répond à un nombre de divisions égal à 2 (131-90) = 82 :

$$SO^3HO = \frac{0.494 \times 82}{256.5} = 0.1579.$$
$$H = \quad 0.0032.$$

Ainsi, la quantité d'hydrogène contenu dans l'acide électrolysé (SO^3HO) est rigoureusement égale au tiers du poids du gaz recueilli au pôle négatif; d'où il suit que c'est le groupement SO^33HO qui a subi l'action du courant :

$$SO^3\,3HO = \underbrace{(SO^3 + O^3)}_{\text{Pôle P}} + \underbrace{H3}_{\text{Pôle N.}}$$

Les éléments rendus libres au pôle positif reproduisent l'acide primitif, tandis que l'oxygène se dégage :

$$(SO^3 + O^3) + 3HO = SO^3 3HO + O^3.$$

Il y a sans doute formation d'une petite quantité d'eau oxygénée; aussi, bien que cette cause d'erreur soit négligeable, vaut-il mieux, comme on l'a fait, recueillir l'hydrogène qui ne donne lieu ici à aucune complication.

2° ($SO^3HO + 105\,Aq$).

Les résultats restent les mêmes que ceux qui précèdent quand on opère sur une solution contenant seulement 100 équivalents d'eau (solution renfermant environ 1/20 de son poids d'acide sulfurique).

Solution primitive { Compartiment P. . . 20^{cc}.
» N. . . 20^{cc}.

10^{cc} de cette solution contenant :

$SO^3HO = 0.494$ a exigé 553 div. de baryte.

Après l'expérience :

10^{cc} sol. P	»	654 div.	»
10^{cc} sol. N	»	454 div.	»

Divisions électrolysées. . . . 2(654 — 454) = 400.
Vol. d'hydrogène recueilli. . 265^{cc}.
Température. . . . . 24°.
Pression. . . . . 0.762.

Ceci donne pour le poids du gaz :

$$265 \frac{1}{1+0.00367\times 24} \frac{0.762-0022}{0.76} 0.0000896 = 0.0212.$$

Le nombre de divisions électrolysées étant égal à 400, on a pour le poids de l'hydrogène contenu dans (SO^3HO) :

$$H = \frac{0.494\times 400}{553\times 49} = 0.00729.$$

$$H^3 = \quad 0.0218.$$

Ainsi toute l'action du courant s'est exercée sur l'hydrate $SO^3 3HO$; il semble que ce groupement persiste au sein de la dissolution aqueuse.

Lorsque l'on opère sur des solutions concentrées, on obtient des résultats différents, ainsi qu'on peut le voir ci-après.

3° ($SO^3HO + 30\,Aq$)

Solution primitive { compartiment P. . . . 20^{cc},
» N. . . . 20^{cc},

0.494 (SO^3HO) exigeant pour la saturation 256.5 div. de baryte,
10^{cc} de la solution primitive a exigé. . . 818 div.

Après l'expérience :

10^{cc}	Sol. P.	880 div.
10^{cc}	Sol. N.	760 div.

Divisions électrolysées 2 (880 — 760) = 240 ; soit pour l'acide électrolysé :

$$SO^3HO = \frac{0.494\times 240}{256.5} = 0.46224.$$

$$H = \quad 0.00943.$$

Vol. d'hydrogène obtenu. . . . 279^{cc}.1
Température. . . . . 22°
Pression. 0.7656

D'où :

$$V_0 = 279.1 \frac{1}{1+0.00367\times 22} \frac{0.7656-0.0196}{0.76} = 253.5.$$

Ce volume répond à un poids d'hydrogène égal à 0,0227.
L'hydrate $SO^3 2HO$ contient H^2 = 0,01886.
L'hydrate $SO^3 3HO$ » H^3 = 0,02829.

Il semble donc que ces deux hydrates subsistent au sein de la dissolution précédente et subissent simultanément l'action du courant.

Ces résultats conduisent à une conséquence pratique dont il est facile de saisir toute l'importance. En effet, si la loi précédente se généralise, c'est-à-dire si ce sont les hydrates définis des acides et des alcalis qui subissent toujours l'action du courant, on conçoit que la méthode précédente fournira un nouveau moyen, non-seulement de déterminer les hydrates, mais encore de reconnaître ceux qui subsistent au sein des dissolutions aqueuses et même, dans certains cas, de fixer les proportions relatives de chacun d'eux. L'électrolyse de l'acide azotique, que je vais maintenant exposer, justifie ces prévisions.

III. — *Electrolyse de l'acide azotique.*

L'eau acidulée avec l'acide azotique donne des résultats très-nets, mais à la condition de recueillir l'oxygène. Comme dans le cas précédent, il y a concentration de l'acide au pôle positif.

Solution primitive.	compartiment	P. . .	20^{cc}
	»	N. . .	20^{cc}.

0,1235 (SO^3HO) ayant exigé pour la saturation 230 div. de baryte, répondant à

$AzO^54HO = 0.22683$, soit $20^2 = 0.080653$.
20^{cc} de la solution primitive ont exigé 3040 div.

Après l'expérience :

20^{cc} sol. P. . . . . 3241 div.
20^{cc} sol. N. . . . . 2610 div.

Gaz oxygène obtenu : 109^{cc}
Température. . . . . $21°$
Pression. 0.761

Ceci donne pour le poids de l'oxygène recueilli :

$$0.0014298 \times 109.8 \frac{1}{1 + 0.00367 \times 21} \frac{0.761 - 0.0185}{0.76} = 0.142.$$

Or cette quantité d'oxygène est précisément celle qui est contenue dans l'acide azotique ($AzO^5 4HO$) électrolysé; car on a pour le nombre de divisions électrolysées:

$$2(3241 - 3040) = 402$$

et pour l'oxygène correspondant:

$$\frac{0.080653 \times 402}{230} = 0.141.$$

Ainsi, l'eau acidulée par l'acide azotique se décompose d'après l'équation suivante:

$$AzO^5 4HO = \underbrace{(AzO^5 + O^4)}_{\text{Pôle P}} + \underbrace{H^4}_{\text{Pôle N.}}$$

Au pôle positif:

$$(AzO^5 + O^4) + 2H^2O^2 = AzO^5 4HO + O^4.$$

L'eau pure n'est pas décomposée; l'hydrate $AzO^5 4HO$ s'électrolyse seul et semble subsister au sein de la solution aqueuse.

Cette électrolyse est accompagnée de réactions secondaires dues à l'action de l'hydrogène sur l'acide azotique. D'après les dosages précédents, on remarquera qu'à la fin de l'expérience, on retrouve moins d'acide qu'au début: la marche de la décomposition va nous rendre compte de cette différence.

En effet, pendant tout le temps de l'expérience, l'oxygène se dégage régulièrement au pôle positif. Au pôle négatif, on obtient bien de l'hydrogène tout d'abord, mais le dégagement gazeux diminue rapidement, cesse bientôt d'une façon complète, et à ce moment le compartiment négatif est rempli de vapeurs nitreuses; puis le dégagement gazeux apparaît de nouveau, augmente graduellement, et l'on recueille alors à la place de l'hydrogène, un mélange de deutoxyde d'azote, de protoxyde d'azote et d'azote.

Dans une expérience, tandis que l'acidité avait été graduellement croissante au pôle positif, elle était devenue très-faible dans le compartiment négatif qui contenait alors de l'azotate d'ammoniaque. Voici le résultat des dosages:

Acidité (au début) dans chaque compartiment.	3040

Après l'expérience :

Pôle P.	3750
Pôle N.	870

Il y a donc eu destruction de 1,460 parties d'acide ; d'où il suit que le quart environ de l'acide azotique a été en partie détruit par l'hydrogène, en partie saturé par l'ammoniaque qui a pris naissance dans la réaction. Mais toutes ces complications ne portent que sur le compartiment négatif, ce qui permet, comme on l'a vu plus haut, de définir l'action du courant. Il est vrai qu'il se forme sans doute un peu d'eau oxygénée, mais ce phénomène secondaire est évidemment négligeable.

IV. — *Acides organiques.*

Lorsque l'on acidule de l'eau avec de l'acide formique, on ne recueille que de l'acide carbonique au pôle positif ; de plus, la perte d'acide a lieu exclusivement aux dépens du compartiment négatif.

Trois hypothèses peuvent être faites pour expliquer ce résultat :

1° L'eau est seule décomposée :

$$H^2O^2 = H^2 + O^2$$
$$C^2H^2O^4 + O^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

2° L'acide est seul décomposé :

$$2\,C^2H^2O^4 = (C^2HO^3 + O)^2 + H^2.$$
$$2\,(C^2HO^3 + O) = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

3° L'eau et l'acide sont décomposés simultanément :

$$H^2O^2 = H^2 + O^2$$
$$2\,C^2H^2O^4 = 2\,(C^2HO^3 + O)\ldots + H^2.$$

On aura alors au pôle positif :

$$2\,(C^2HO^3 + O) + O^2 = 2\,C^2O^4 + H^2O^2.$$

soit A la quantité d'acide électrolysée. Dans la 1re hypothèse, la perte sera A au pôle positif, nulle au pôle négatif ; dans la

2ᵉ, elle sera $\frac{A}{2}$ au pôle négatif, nulle à l'autre pôle; enfin, dans le troisième cas, elle sera pour chaque pôle égale à $\frac{A}{2}$.

Or l'expérience indique que la perte a lieu exclusivement aux dépens du pôle négatif, d'où l'on doit conclure que l'électrolyse a lieu dans le sens de la 2ᵉ hypothèse et que l'eau n'est pas décomposée ; en d'autres termes, qu'elle ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant et de corps hydratant.

De l'eau acidulée avec de l'acide oxalique donne au pôle positif de l'acide carbonique pur. La manière la plus simple d'interpréter ce résultat consiste à admettre que le courant exerce seulement son action sur l'acide, d'après l'équation suivante :

$$C^4H^2O^8 = 2\,C^2O^4 + H^2.$$

Dans cette électrolyse on observe un phénomène singulier sur lequel j'insisterai dans l'un des paragraphes suivants.

Lorsque l'on opère sur de l'eau acidulée avec de l'acide acétique, la décomposition est extrêmement lente et c'est à peine si l'on obtient quelques centimètres cubes de gaz en vingt-quatre heures, même en opérant à l'aide de six éléments et en rapprochant les électrodes à une petite distance. Cependant il y a concentration de l'acide au pôle positif et ce transport suffit pour rendre compte de l'action du courant, c'est-à-dire qu'il paraît être en rapport avec la petite quantité d'oxygène qui se dégage dans la réaction.

Mais ici se présente une circonstance qui vient compliquer le problème, c'est que le gaz recueilli contient toujours une petite portion d'acide carbonique (de 3 à 5 pour 100), produit d'une oxydation partielle des éléments de l'acide anhydre mis en liberté au pôle positif.

L'eau acidulée avec l'acide benzoïque oppose également une grande résistance à la décomposition, mais la faible solubilité de cet acide dans l'eau donne lieu à un phénomène intéressant et qui met en évidence l'action du courant sans qu'il soit nécessaire de recourir à des dosages. En effet, quand on opère sur une dissolution presque saturée, on voit bientôt se déposer sur

l'électrode positif de belles aiguilles d'acide benzoïque. Rien de semblable n'a lieu au pôle négatif. Il est facile du reste, par un dosage acidimétrique, de constater que le compartiment négatif s'est appauvri, tandis que le liquide positif répond à une solution saturée.

III

SUR L'INÉGALITÉ DES PERTES DE SEL AU VOISINAGE DES PÔLES.

Il semble, d'après la théorie de Grotthuss, que lorsqu'on soumet un sel à l'électrolyse, les pertes de sel doivent être égales au voisinage de chaque pôle.

Daniell et Miller se sont aperçus les premiers que cette égalité n'existe pas. Ces auteurs ayant mis dans le compartiment positif un sulfate double de potasse et de cuivre, et de l'acide sulfurique étendu dans l'autre compartiment, constatèrent que ce dernier, après le passage du courant, contenait du sulfate de potasse et des traces seulement de sel de cuivre. L'expérience ayant été reprise en remplaçant le sel double par du sulfate de cuivre, le résultat fut encore le même. Ils n'obtinrent pas davantage l'échange du cuivre en remplissant les deux compartiments de sulfate de cuivre : le liquide négatif, après l'action du courant, avait perdu tout le cuivre qui s'était déposé. Le métal n'avait pas cheminé d'une dissolution dans l'autre.

Daniell et Miller, sans renverser précisément la théorie de Grotthuss, se contentèrent d'admettre que le potassium s'échange contre de l'hydrogène, tandis que le cuivre ne le fait pas. En multipliant leurs expériences, ils arrivèrent à cette conclusion que les métaux s'échangent d'autant plus facilement que leurs oxydes sont plus solubles : les métaux alcalins s'échangent aisément; le calcium, le barium, assez difficilement ; l'alumine oppose au transport une résistance absolue, etc.

Pouillet, ayant expérimenté d'abord sur le chlorure d'or, vit que le compartiment négatif s'était surtout appauvri après le passage du courant. D'après le même savant, ce résultat s'applique aux chlorures de cuivre, de cobalt, de nickel..., tandis

que pour les chlorures alcalins, c'est l'inverse que l'on observe : « Le pôle négatif, sans être exclusivement efficace, est encore « prédominant pour le chlorure de magnésium, tandis que « c'est le contraire pour les chlorures de potassium, de sodium, « de barium, etc. Ici c'est le pôle positif qui devient prédomi- « nant, à tel point que le chlorure décomposé par le fil négatif « est à peine le quart de celui qui est décomposé par le fil « positif (1). »

Pouillet crut expliquer le phénomène en admettant l'inégale puissance des pôles. Comme cette propriété appartient tantôt au pôle positif, tantôt au pôle négatif, c'était exprimer le fait sous une autre forme sans en donner la véritable explication.

M. de la Rive a émis l'opinion que l'eau est décomposée et que l'hydrogène réduit le sel au pôle négatif. En admettant qu'une semblable réduction puisse avoir lieu dans certains cas, elle ne peut suffire à expliquer l'ensemble des phénomènes, car ceci ne peut s'appliquer aux sels alcalins, par exemple.

M. Hittorf, reprenant la théorie de Grotthuss, a donné l'explication suivante. Quand le courant traverse une dissolution saline, les éléments métalliques et non métalliques s'avancent inégalement : l'élément non métallique fait-il le plus long trajet, le sel disparaît surtout au pôle négatif ; tel est le cas de l'azotate d'argent. Cette propriété appartient-elle à l'élément métallique, il y a reproduction du sel au pôle négatif, et c'est le pôle positif qui éprouve la perte la plus grande, comme dans l'électrolyse de l'acétate d'argent. Cette explication fût-elle vraie, il resterait encore à démontrer pourquoi les deux éléments du sel parcourent des distances inégales, et pourquoi cette propriété varie d'un sel à l'autre.

La théorie à laquelle les physiciens paraissent se rattacher, dans l'état actuel de la science, est celle qui a été proposée par M. d'Almeida. D'après ce savant (2), l'inégalité des pertes en chimie minérale résulte de l'hétérogénéité qui se produit dans la dissolution saline dès qu'elle est traversée par le courant.

---

(1) *Traité de Physique*, t. I, p. 665.

(2) Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1856.

S'agit-il d'un sel alcalin, par exemple, la solution devient acide au pôle positif, alcaline au pôle négatif : l'action s'exerce donc sur un mélange complexe, le sel et l'alcali d'une part, l'acide et le sel d'autre part. Si l'acide conduit le mieux l'électricité, le courant cheminera de préférence à travers ce milieu et le sel sera surtout préservé au pôle positif; l'alcali est-il le meilleur conducteur, la dissolution s'appauvrira surtout à ce pôle.

De nouvelles recherches sur ce point de la science étaient d'autant plus nécessaires, qu'un seul cas avait été examiné jusqu'ici en chimie organique, l'action du courant sur l'acétate d'argent par M. Hittorf ; mais comme les deux compartiments électrolytiques imaginés par ce physicien communiquaient largement entre eux , et que la décomposition avait été prolongée pendant quatre jours, le résultat qu'il annonçait n'a pas été généralement admis.

D'après mes expériences, dans l'électrolyse des sels organiques, c'est en général le pôle positif qui éprouve la perte la plus grande, contrairement à ce qui a lieu en chimie minérale. Ce résultat, loin de nous inviter à construire une théorie nouvelle, me paraît devoir s'interpréter très-simplement. Il suffit, pour s'en rendre compte, de remarquer que les acides organiques opposent une grande résistance au passage du courant, car de tous ceux que j'ai examinés jusqu'ici, il n'y a guère que les acides formique et oxalique qui s'électrolysent aisément.

On a vu précédemment que dans l'électrolyse des acides minéraux, il y avait concentration de l'acide au pôle positif, et que cette concentration, à laquelle on n'avait attaché jusqu'à ce jour que peu ou point d'importance, est cependant un fait capital auquel il faut avoir égard pour se rendre compte de l'électrolyse; eh bien ! en chimie organique, l'acide se concentre également au pôle positif. Électrolyse-t-on une solution presque concentrée d'acide benzoïque, des cristaux de cet acide ne tardent pas à se déposer sur l'électrode positif, tandis que le compartiment négatif s'est appauvri précisément de la même quantité d'acide.

Cependant les acides organiques présentent une complication spéciale qu'il importe de ne pas perdre de vue : sont-ils très-stables, comme les acides acétique, benzoïque, succinique...,

ils se comportent à la manière des acides minéraux; leurs éléments sont-ils facilement oxydables, ils se détruisent en partie, et alors les deux compartiments s'appauvrissent; mais ici encore, en général, c'est le pôle négatif qui éprouve la perte la plus considérable, sans doute parce qu'il y a régénération d'une partie de l'acide au pôle positif.

Cette règle présente cependant une exception : l'acide oxalique disparaît surtout au pôle positif, comme je l'ai vu à la suite de mes recherches sur les oxalates (1). J'ai fait récemment de nouvelles expériences sur l'acide oxalique en opérant sur un produit rigoureusement pur. Je suis arrivé à la même conclusion, ainsi qu'on peut le voir ci-après :

Solution d'acide oxalique { compartiment P. . . 20cc ; » N. . . 20cc

89 (SO^3HO) exigeant 700 div. de baryte,

1cc de la solution primitive a exigé 176 div. $C^4H^2O^8 = 0.0667$

Après l'expérience :

1cc de la solution P	»	113 div.	»	0.0428
» » N	»	154 div.	»	0.0584.

D'où l'on déduit :

Perte d'acide oxalique { compt. P. 1.340 — 0.860 = 0,480 ; compt. N. 1.340 — 1.174 = 0.166.

Dans une autre expérience, le compartiment positif ne renfermait plus que des traces d'acide oxalique, tandis que le compartiment négatif contenait encore une quantité d'acide égale au quart de celle qui existait au début.

Comment faut-il interpréter ce résultat? Faut-il recourir à l'explication de M. Hittorf? Il me paraît plus probable que *cette circonstance* est due à une autre cause; en effet, pour expliquer ce résultat, il suffit d'admettre que ce n'est pas l'acide $C^4H^2O^8$ qui subit l'action du courant, mais bien un hydrate de l'acide oxalique, l'oxygène provenant de cet hydrate brûlant une quantité correspondante d'acide au pôle positif. Il serait

(1) *Ann. Phys. et Chim.*, juin 1868.

du reste facile de contrôler cette explication en étudiant de plus près la marche de la décomposition, en recueillant, par exemple, la quantité d'hydrogène qui se dégage au pôle négatif.

IV

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE BORIQUE.

I.—*Borate de soude.*

On sait que l'acide borique se comporte tantôt comme un acide, tantôt comme une base : quel rôle joue-t-il vis à-vis du courant? voici une expérience qui répond à cette question, quand il est combiné aux alcalis.

Une solution presque saturée à froid de borax cristallisé a été soumise à l'action d'une pile de quatre éléments. Comme à l'ordinaire, il s'est dégagé de l'oxygène et de l'hydrogène auprès des pôles; de plus, à la fin de l'expérience, la solution négative était fortement alcaline, acide au pôle positif. L'analyse m'a démontré que presque tout l'alcali avait été électrolysé, tandis qu'une partie de l'acide s'était accumulé au pôle positif.

Voici le résultat des dosages qui établissent ces propositions :

0.289 ($S^2H^2O^8$) occupant.	400 div.
5^{cc} liq. primitif ont exigé.	40.5 div.
résidu de l'évaporation à 50°.	0.108.

La quantité de sulfate de soude que contient ce résidu est égale à 0.042, on a donc dans 5^{cc} de la solution de borax

acide borique : $0.108 - 0.042 = 0.065$.

2° 7^{cc} liq. P. a exigé pour la saturation. . 3.5 div. ($S^2H^2O^8$) (1).

---

(1) Ce liquide P a donné à la teinture de tournesol une couleur vineuse qui a été amenée à la teinte pelure par l'acide sulfurique.

résidu de l'évaporation à 50°. 0.132
Acide borique contenu dans 5^{cc}. 0.091
3° 5^{cc} liq. N. a exigé pour la saturation. . 78.5 div. ($S^2H^2O^8$)
résidu de l'évaporation à 50°. 0.225
acide borique contenu dans 5^{cc}. . . . . 0.044.

On remarquera que l'évaporation des liquides électrolytiques a été faite à la température de 50° seulement et dans des conditions identiques; en admettant qu'une petite quantité d'acide ait été entraînée par l'eau, ce qui est possible à la rigueur, cette circonstance n'a évidemment aucune influence sur le résultat définitif.

En résumé, ces dosages ne peuvent laisser aucun doute sur la manière dont se comporte l'acide borique à l'état de borate: il s'électrolyse de la même manière que les acides minéraux, l'acide sulfurique par exemple; en d'autres termes, combiné aux alcalis, il se comporte comme un véritable acide vis-à-vis du courant électrique.

J'ai cherché à préparer une combinaison d'acide borique et d'acide tartrique. Lorsque l'on mêle les dissolutions de ces deux acides à équivalents égaux, on obtient par évaporation des cristaux déliquescents qui paraissent constituer une combinaison particulière de ces deux acides, mais ces cristaux ne m'ont pas donné à l'analyse une composition constante.

Il serait pourtant intéressant de pouvoir isoler une telle combinaison et d'examiner la manière dont elle se comporte sous l'influence du courant; peut-être l'acide borique jouerait-il dans ce cas le rôle de base et se porterait-il au pôle négatif.

II. — *Acide borique libre.*

L'acide borique oppose une résistance énergique au passage du courant; même en rapprochant les électrodes à une faible distance et en opérant à l'aide de deux compartiments communiquant largement entre eux, il ne s'est pas dégagé de gaz aux deux pôles après une action prolongée.

Mais pour obtenir ce résultat, il est nécessaire d'opérer sur de l'acide borique pur. Celui que l'on obtient en précipitant le borax par de l'acide chlorhydrique retient du chlorure de

sodium dont il est difficile de le débarrasser complétement, et des traces de ce sel suffisent pour provoquer une réaction. Il convient de précipiter le borax par de l'acide sulfurique, de faire cristalliser le précipité obtenu un grand nombre de fois, jusqu'à ce qu'il n'accuse plus la présence de l'acide sulfurique. C'est cet acide ainsi purifié qui a été soumis à l'électrolyse.

Ainsi voilà de l'eau acidulée qui n'éprouve aucune action de la part du courant; d'où l'on peut en inférer que lorsque l'acide en général, ou le corps que l'on dissout dans l'eau, n'est pas décomposé, l'action est nulle; en d'autres termes, que l'eau n'est pas susceptible d'être décomposée directement par le courant électrique.

V

Électrolyse de l'acide malique.

I.— *Malate neutre de potasse.*

Solution neutre { Pôle P. . . . 22c.5, Pôle N. . . . 22c.5.

L'analyse ayant été faite en transformant le malate en sulfate,

2^{cc} ont donné $SKO^4 = 0.262$. . . . malate 0.312.

On déduit de là pour la composition de la solution soumise à l'électrolyse :

Eau.	404
Sel	142

Cette solution s'électrolyse aisément. Le gaz qui se dégage à l'origine est de l'acide carbonique sensiblement pur, mais bientôt l'oxyde de carbone et l'oxygène apparaissent dans le mélange gazeux. Voici l'analyse du gaz après vingt-quatre heures :

Vol. gaz.	246	$C^2O^4 = 222.2$
Par la potasse.	23.8	
» pyrogall.	18	$O^2 = 5.2$
Chlorure acide.	»	$C^2O^2 = 18.$

$C^2O^4 = 90.32$
$C^2O^2 = 7.32$
$O^2 = 2.36$

La quantité d'oxygène augmente graduellement, comme le montre l'analyse suivante faite sur le gaz dégagé après quarante-huit heures d'action :

Vol. gaz.	240	$C^2O^4 = 170$
par la potasse.	70	
» pyrogal.	15.5	$O^2 = 54$
Chlorure acide.	0.5	$C^2O^2 = 15$

$C^2O^4 = 70.8$
$C^2O^2 = 6.3$
$O^2 = 22.7$
$Az = 0.2$

L'expérience ayant été arrêtée après trois jours, tandis que la solution négative était très-alcaline, la solution positive était fortement acide. Cette dernière, légèrement chauffée, exhalait manifestement l'odeur de l'aldéhyde ; traitée par l'oxyde d'argent ammoniacal, elle a donné lieu à une abondante réduction. Afin de mettre l'aldéhyde en évidence d'une manière certaine, l'appareil électrolytique a été disposé de façon à recevoir les vapeurs qui pouvaient s'en dégager dans une solution d'oxyde d'argent ammoniacal : il y a réduction, et si l'on prend la précaution de maintenir la solution à une température de 40 à 50 degrés, on peut constater dans le réactif la présence de l'acide acétique. Il ne peut donc rester aucun doute sur la formation de l'aldéhyde.

Dans l'électrolyse du malate neutre de potasse, on observe un phénomène curieux. Un peu au-dessous de l'extrémité inférieure de l'électrode positif, se forme lentement une zone fortement colorée en rouge brun et se détachant d'une façon nette des autres portions de la solution qui reste incolore. Voici comment on peut se rendre compte de ce fait. Dès que le courant passe, la solution devient acide au pôle positif et se charge d'aldéhyde ; la portion de ce dernier composé qui se trouve au-dessous de l'électrode en contact avec la solution neutre ou même très-légèrement alcaline doit se résinifier lentement, d'où production d'une zone colorée dans cette partie de l'appareil. J'ajoute enfin que si l'on continue l'expérience pendant plusieurs jours, la solution positive finit par prendre une teinte légèrement jau-

nâtre. Rien de semblable n'a lieu dans le compartiment négatif.

A mesure que la décomposition avance, l'hétérogénéité de la solution s'accentue de plus en plus, circonstance qui rend compte de l'apparition de l'oxygène au pôle positif, car l'alcali libre s'électrolyse pour son propre compte. Comme conséquence, une partie de l'aldéhyde doit disparaître et se transformer en acide acétique; résultat conforme à l'expérience, car le compartiment positif renferme de l'acide acétique en quantité notable. Pour le démontrer, il suffit de saturer la solution acide par du carbonate de plomb, de filtrer et de distiller en présence d'un excès d'acide sulfurique; on recueille ce qui passe jusqu'à 130 degrés, on sature très-exactement par la baryte, on filtre, et par évaporation, on obtient un résidu qui est de l'acétate de baryte. Mais la quantité d'acide acétique formée est toujours faible et l'acidité est due surtout à l'acide malique ou plutôt au malate acide de potasse.

L'ensemble de ces faits ne peut laisser aucun doute sur la décomposition électrolytique du malate de potasse. Elle s'explique par les réactions suivantes:

1° Réaction fondamentale:

$$C^8H^4K^2O^{10} = (C^8H^4O^8 + O^2)\ldots + K^2.$$

2° Une partie des éléments de l'acide anhydre reproduit l'acide ordinaire, une autre est oxydée et donne de l'aldéhyde:

$$C^8H^4O^6 + H2O^2 = C^8H^6O^{10}$$
$$C^8H^4O^8 + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4O^2.$$

3° Produit secondaire d'oxydation:

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

L'oxydation normale de l'acide malique, constituant ce que j'ai proposé d'appeler *la réaction caractéristique de l'acide organique*, était prévue par la théorie. En effet, j'ai démontré (1) que l'oxydation normale de l'acide tartrique est la suivante:

$$(C^8H^4O^{10} + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

---

(1) *Comptes rendus* 1867.

D'après les expériences de M. Kékulé et d'après les miennes propres, l'acide succinique donne :

$$(C^8H^4O^6 + O^2) = 2C^2O^4 + C^4H^4.$$

L acide malique qui est le terme intermédiaire entre ces deux acides, doit donner un produit d'oxydation intermédiaire entre l'éthylène et l'acide acétique, c'est-à-dire de l'aldéhyde ou un isomère. C'est ce que l'expérience confirme, et l'on a ainsi la série suivante :

Acide succinique	$C^8H^6O^8$. . . .	C^4H^4
» malique	$C^8H^6O^{10}$. . .	$C^4H^4O^2$
» tartrique	$C^8H^6O^{12}$. .	$C^4H^4O^4$.

II

$$4C^8H^4K^2O^{10} + KHO.$$

Cette solution, soumise à l'action du courant, donne un vif dégagement de gaz au pôle négatif ; au pôle positif, ce dégagement, sensiblement nul au début, s'effectue ensuite presque bulle à bulle après vingt-quatre heures.

Vol. gaz.	236	$C^2O^4 = 208$
par la potasse.	28	
» pyrogall.	15.5	$O^2 =$ 02.5
» chlorure cuivre amm.		$C^2O^2 =$ 14.
» » » acide.	1.5	

d'où l'on déduit :

$$C^2O^4 = 88.1$$
$$O^2 = 5.3$$
$$C^2O^2 = 5.9$$
$$Az = 0.7$$

La nature du mélange gazeux reste la même après trois jours, ainsi qu'on peut le voir ci-après :

	48 heures.	3 jours.
$C^2O^4 =$	83.9.	84.1
$O^2 =$	8.4.	8.9
$C^2O^2 =$	6 8.	6.1
$Az =$	0.9.	0.9

Le liquide positif, légèrement chauffé, exhale l'odeur de l'aldéhyde ; il réduit abondamment une solution d'oxyde d'argent

ammoniacal; de plus, même à la température ordinaire, les gaz précédents mis en présence de ce réactif, donnent lieu à une réduction : il se dégage donc au pôle positif, non-seulement de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, mais encore des vapeurs d'aldéhyde. Enfin, pour ne rien omettre, j'ajoute que le compartiment positif renfermait, à la fin de l'expérience, une quantité notable d'acide acétique.

L'examen comparatif des deux solutions montre que des quantités inégales de sels ont disparu près des pôles et que conformément à la règle que j'ai formulée, c'est le pôle positif qui éprouve la perte la plus considérable. Ceci résulte des dosages suivants :

1° Liquide négatif (très-alcalin)

1^{cc} a exigé pour la saturation.	181.5	div. ($S^2H^2O^8$).
1^{cc} a donné » SKO^4 = ...	0,371	
d'où : sel répondant au malate neutre dans 1^{cc} . . .	0.138	

2° Liquide positif (très-acide).

1^{cc} a exigé pour la saturation. . . . . . . 179 div. de baryte.

1^{cc} a donné. . . . $SKO^4 = 0,047$. (1).

Ainsi à la fin de l'expérience, la solution régulière renfermait environ trois fois plus de sel que la solution positive ; cette dernière, il est vrai, contenait une petite quantité d'acide acétique, mais il est évident que cette cause perturbatrice est négligeable et que pour expliquer le phénomène, il faut recourir à la théorie générale que j'ai donnée précédemment.

En résumé, le malate de potasse en solution alcaline, s'électrolyse comme le malate neutre : une partie des éléments de l'acide anhydre reproduisent au pôle positif l'acide malique, tandis que l'autre partie est détruite et donne de l'aldéhyde comme produit principal d'oxydation.

---

(1) 0, 289 (SHO^4) occupant 400 divisions exigent ici 701 divisions de baryte pour la solution.

L'analyse a été faite en transformant le malate en sulfate par l'eau égal et l'acide sulfurique. En opérant avec précaution, on peut arriver ainsi à un dosage exact.

III. — *Electrolyse de l'acide malique libre.*

Solution acide	Pôle P.	24.6
	Pôle N.	24.5
Acide dans 10cc.		1,161

Cette solution, assez étendue comme on le voit, s'électrolyse régulièrement, mais avec lenteur. Dès le début, on recueille au pôle positif de l'acide carbonique, mêlé à de l'oxygène et à une petite quantité d'oxyde de carbone. L'oxygène diminue de plus en plus à mesure que l'expérience continue.

Voici, pour abréger, le résultat des analyses.

	Après 48 heures.	3 jours.	4 jours.
C^2O^4	81.9	87.8	91.3
O^2	12.8	4.3	3.1
C^2O^2	4.1	6.7	5.
Az	1.2	1.2	0.6

La solution positive, parfaitement limpide, ayant été chauffée a pris une légère coloration jaune et a présenté l'odeur de l'aldéhyde; elle a donné une abondante réduction avec l'oxyde d'argent ammoniacal, réactif sans action dans la solution primitive; enfin, j'ai pu y déceler la présence d'une trace d'acide acétique.

Voici la composition des solutions :

1re sol. primitive a exigé pour la saturation.	.	206 div. de baryte
1re sol. P. »	.	175.5
1re sol. N. »	.	162.

Les deux pôles ont donc perdu une partie de leur acidité; peut-être faut-il attribuer la perte un peu moins considérable du pôle positif à la présence de la petite quantité d'acide acétique qu'il contient; mais comme cet acide ne s'y trouve qu'en quantité insignifiante, il est plus probable que cette différence est due à la reproduction d'une certaine quantité malique par hydratation.

$$C^8H^4O^8 + H^2O^2 = C^8H^6O^{10}.$$

$$C^8H^4O^8 + O^2 = 2C^2O^4 + C^4H^4O^2.$$

Quoi qu'il en soit, puisque l'acide carbonique domine dans ce mélange gazeux, il faut en conclure que la plus grande partie de l'acide électrolysé est détruite par l'oxygène d'après l'équation suivante.

$$C^8H^4O^8 + O^2 = 2C^2O^4 + C^4H^4O^2$$

On remarquera que l'acide malique se comporte sous l'influence du courant exactement de la même manière que l'acide tartrique, qui donne au pôle positif de l'acide acétique et un gaz constitué en grande partie par de l'acide carbonique. Ces deux acides s'éloignent sous ce rapport de l'acide succinique qui résiste énergiquement à l'oxydation et s'accumule au pôle positif à la manière d'un acide minéral.

VI

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE CAMPHORIQUE.

L'acide camphorique a été préparé en traitant une partie de camphre par dix parties d'acide azotique ordinaire dans une cornue en verre. Le camphre fond en une couche huileuse qui s'oxyde régulièrement si l'on prend la précaution d'éviter l'ébullition du mélange par refroidissement, l'acide camphorique cristallise au sein du liquide; on le décante, on le lave à l'eau distillée, on le fait dissoudre dans de l'eau que l'on maintient en ébullition pendant quelque temps afin de chasser la petite quantité de camphre qu'il contient toujours; puis on le fait cristalliser dans l'eau à deux ou trois reprises, jusqu'à ce que l'acide du camphre ait disparu. Ainsi obtenu il est sensiblement pur, comme on peut le voir par le dosage suivant, d'où l'on déduit par l'équivalent de l'acide :

Mat. desséchée à 100° 0.1445
exige pour la saturation . . . 171 div. de Baryte.
0.289 ($S^2H^2O^8$) exigeant . . . 700 «

$$\frac{700 \times 98}{0.289} \times \frac{0.1445}{171} = 200.4.$$

Or l'équivalent de l'acide camphorique est 200, l'acide analysé est donc sensiblement pur. Cependant traité par la potasse, il donne une solution légèrement colorée en jaune, ce qui tient à une trace de matières étrangères. Pour plus de sûreté, l'acide a été transformé en camphorate de potasse, précipité par l'acide azotique, puis obtenu de nouveau à l'état cristallisé. C'est à la suite de cette seconde purification qu'il a été soumis à l'électrolyse.

J'ai étudié successivement l'action du courant; sur le camphorate neutre de potasse, sur ce sel en solution alcaline, enfin sur l'acide libre. Voici les résultats obtenus.

I. *Camphorate neutre de potasse* (1).

$C^{20}H^{14}K^2O^8$.

L'électrolyse est difficile. Il ne se manifeste qu'un dégagement médiocre de gaz aux deux pôles. Au pôle négatif, on n'obtient que de l'hydrogène et la solution devient bientôt fortement alcaline; au pôle positif, la solution devient franchement acide et on recueille de l'oxygène mêlé à une petite quantité d'acide carbonique et surtout d'oxyde de carbone.

Après quinze heures d'action, les liquides de chaque compartiment ont été soumis à l'analyse.

solution neutre { Pôle P . . . 20cc / Pôle N . . . 20cc

Liquide positif (fortement acide).

1cc a exigé pour la saturation . . . . 54 div. de baryte.

Acide libre dans 1cc (ou à l'état de camphorate acide).

$$\frac{200 \times 0.289 \times 54}{98 \times 700} = 0.045.$$

Liquide négatif (alcalin).

($S^2H^2O^2 = 0.0867$) étant saturé par 180 div. de baryte
1cc liq. N a exigé . . . . 58 »

(1) Contrairement à l'opinion de Bucholz et Bouillon Lagrange, ce sel est très soluble dans l'eau ainsi que l'a très-bien vu Brandes qui indique que ce composé est presque déliquescent.

d'où l'on déduit :

$$\text{alcali libre dans } 1^{cc}\ \frac{56.2 \times 0.0867 \times 58}{49 \times 180} = 0.032.$$

Or la quantité d'acide camphorique qui répond à l'alcali régénéré est égale à 0.056 ; d'où il suit que, d'après ces dosages, les 4/5 de l'acide camphorique qui répondent au sel électrolysé ont été reproduits au pôle positif. J'ajoute que cette quantité d'acide camphorique régénéré est même plus considérable, car ces dosages ont été effectués alors que des cristaux commençaient à se montrer sur l'électrode positif. L'expérience ayant été continuée, ces cristaux ont pu être recueillis, puis analysés. Afin qu'il ne puisse y avoir de doute sur leur nature, je vais donner le résultat de cette analyse.

Mat. desséchée à 100° 0.141
a exigé pour la saturation . . . . 167 div. de baryte.

d'où l'on déduit pour l'équivalent :

$$x = \frac{237370 \times 0.141}{167} = 200.4.$$

De ce qui précède, on doit conclure que le courant sépare les éléments du sel en deux parties : le potassium va au pôle négatif, tandis que le reste des éléments du sel est mis en liberté au pôle positif. On a donc :

Réaction fondamentale,

$$C^{20} H^{14} K^{2} O^{8} = (C^{20} H^{14} O^{6} + O^{2}) \ldots\ldots + K^{2}.$$

Réactions secondaires,

$$\text{Au pôle N : } K^{2} + 2\,H^{2} O^{2} = 2\,K\,HO^{2} + \ldots\ldots\ H^{2}$$
$$\text{Au pôle P : } (C^{20} H^{14} O^{6} + O^{2}) + H^{2} O^{2} = C^{20} H^{16} O^{8} + \ldots\ O^{2}.$$

Cependant, il faut ajouter, pour avoir l'expression complète du phénomène, qu'une petite quantité d'acide camphorique est détruite par l'oxygène avec production d'eau, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Mais dans l'électrolyse de l'acide camphorique, comme dans le cas de l'acide benzoïque, c'est la reproduction de l'acide au pôle positif qui constitue le

phénomène prépondérant, presque exclusif. Ces deux acides sont très-propres à mettre en évidence l'action fondamentale du courant sur les sels organiques.

II. *Camphorate de potasse et alcali.*

$$2\,C^{20}H^{14}K^2O^8 + KHO^2.$$

Le camphorate de potasse en solution alcaline s'électrolyse avec facilité. Il se dégage au pôle positif un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène :

Vol. gaz	239	}	$C^2O^4 = 35$
par la potasse	204	}	
» pyrogallate	24	}	$O^2 = 180$
» chlorure ammoniacal	»	}	$C^2O^2 = 21\ 5.$
» » acide	25	}	

d'où l'on déduit :

$$O^2 = 75.3$$
$$C^2O^4 = 14.7$$
$$C^2O^2 = 9.$$
$$Az = 1.$$

Lorsque l'on abandonne l'électrolyse à elle-même, la solution devient acide au pôle positif, et il finit par se déposer sur l'électrode positif des cristaux d'acide camphorique. L'électrolyse a donc lieu ici dans le même sens que celle du sel neutre, à cela près que les phénomènes d'oxydation se manifestent avec une plus grande intensité.

Je n'ai pu réussir, comme je l'espérais, à réaliser l'oxydation normale répondant à l'équation suivante :

$$C^{20}H^{14}K^2O^8 = 2\,C^2O^4 + C^{16}H^{12} + \ldots K^2.$$

Ici encore, l'acide camphorique se comporte comme l'acide benzoïque qui ne donne pas de phényle dans les mêmes circonstances.

III. *Acide camphorique libre.*

Cet acide est très-peu soluble dans l'eau froide. D'après

Brandes, il exige 88.8 p. d'eau à 12°.5 pour le dissoudre. A la même température, j'ai trouvé que cette solubilité était beaucoup moins grande, car d'après mes expériences, 100 p. d'eau saturée à 12° dissolvent seulement 0.625 de cet acide. En effet, de l'eau saturée, soit par une agitation prolongée en présence d'un excès d'acide, soit par une dissolution bouillante refroidie à 12° m'a donné les résultats suivants :

0.289 ($S^2 H^2 O^8$) exigeant . . . . 700 div. de Baryte,
100° de la solution ont exigé . . . . 74 div. »

Ceci donne pour la quantité d'acide dissoute dans 100 p. d'eau.

$$\frac{200 \times 0.289 \times 740}{98 \times 700} \; 0.625.$$

Cette dissolution oppose une résistance considérable au passage du courant. Pour avoir un effet sensible, il faut remplacer le tube positif par un tube entièrement couvert à sa partie inférieure afin d'établir une large communication entre les deux compartiments; il faut de plus rapprocher les électrodes à une très-petite distance, car lorsque cette distance est un peu augmentée, égale, par exemple, à quelques millimètres, le courant est complétement intercepté. Même dans les conditions les plus favorables, on n'obtient à chaque pôle qu'un dégagement gazeux excessivement faible. Ces gaz sont : au pôle positif, de l'oxygène ; au pôle négatif, de l'hydrogène.

Le phénomène important, c'est la concentration de l'acide au pôle positif; lorsque l'on abandonne l'expérience à elle-même, du jour au lendemain, il se dépose de petits cristaux d'acide camphorique sur l'électrode positif : rien de semblable n'a lieu au pôle négatif. Au surplus, voici un dosage acidimétrique qui ne peut laisser aucun doute sur ce point.

4cc Lig. P ont exigé par la saturation . . . 31 div. de baryte.
5cc Lig. N » » . . 34 div. »

On a donc :

Acide libre dans 10cc	Solution primitive		0.0625
	Après l'expérience	Sol. P . .	0.0654
		Sol. N . .	0.0574.

La concentration de l'acide au pôle positif s'explique aisément en admettant que l'acide camphorique s'électrolyse à la manière des camphorates :

Action fondamentale : $C^{20}H^{16}O^{8} = (C^{20}H^{14}O^{6} + O^{2}) \ldots\ldots + H^{2}$
Au pôle positif : $(C^{20}H^{14}O^{6} + O^{2}) + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{16}O^{8} \ldots\ldots + O^{2}$

En résumé, l'acide camphorique se comporte, vis-à-vis du courant, comme un acide très-stable que l'on peut ranger à côté de l'acide benzoïque, et qu'il faut rapprocher sous ce rapport des acides minéraux, de l'acide sulfurique, par exemple, à cela près qu'une très-petite quantité d'acide est brûlée par l'oxygène quand on opère sur les camphorates.



PARIS — E. THUNOT ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
Rue Racine, 26, près de l'Odéon.

